辽河盆地生物气的形成及其生成量的计算

关 平　　王大锐　　吴铁生

（北京大学地质系，北京 100871）　（石油勘探开发科学研究院，北京 100083）　（辽河油田研究院，盘锦 110024）

关键词　生物气、甲烷、同位素

生物气的生成与泥岩的成岩作用有密切的关系，有机成因的碳酸盐可作为形成生物气的标志。根据物质平衡原理和同位素分馏原理，我们提出了生物气生成量的计算方法，并对辽河盆地的产气高峰期做了推测。

一、“成岩碳酸盐”碳同位素特征及与生物气的关系

在泥岩的埋藏过程中，孔隙水的成分不断变化。当孔隙水中有大量的 HCO_3^- 来源时，则会发生碳酸盐的沉淀。镜下观察这些“成岩碳酸盐”呈亮晶出现。由于泥岩的孔隙很小，地下水很难流通，外来的 HCO_3^- 极少，绝大多数 HCO_3^- 都是泥岩中的有机质经各种反应而生成的。

我们用 20 个样品进行了“成岩碳酸盐”的氧、碳同位素组成的测定（结果见表 1），并将数据绘于图 1 中。图中 I—III 区的同位素特征与埋藏深度有关[1]。在硫化还原作用带（图 1 中 I 区）之下，发酵细菌所产生的甲烷高度富集轻碳同位素，即所谓的“生物成因气”。与此同时，发酵细菌使有机质的碳同位素发生分馏，产生具很重的碳同位素的 HCO_3^-，$\delta^{13}C$ 值可达+17‰[1,2]，并导致富含 ^{13}C 的碳酸盐沉淀，所以它易与其它成因的碳酸盐相区别，可以作为生物成因气在地层中留下的标志（图 1 中 II 区）。随着埋藏加深，发酵细菌逐渐失去活动性，有机酸在热解催化作用下脱羧产生烃类和 CO_2，此时因温度较高，$\delta^{18}O$ 值较低，点均落在 III 区。

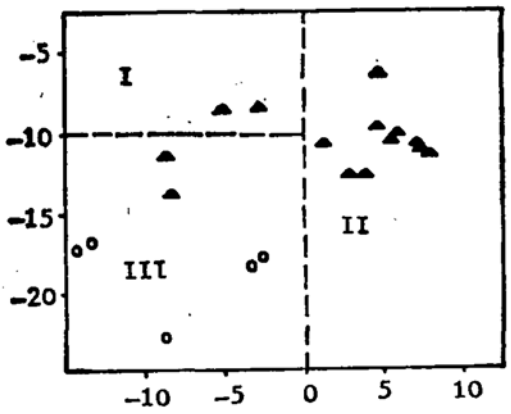

图 1　碳酸盐的碳、氧同位素关系图

▲泥岩样品；○砂岩样品

成岩碳酸盐的氧同位素组成差异，是由于沉淀温度的差异所造成的。因此可以用碳酸盐和水的氧同位素分馏方程来判断其沉淀温度。为此，我们测定了辽河地区两个泉水样和三个取自 1600m 以下的不同深度水样的 $\delta^{18}O$ 值，结果表明，后者虽然来自大气水，但在成岩过程中与岩石发生了氧同位素交换。因为泥岩是致密的“封闭体系”，所以对计算泥岩温度的孔隙水 $\delta^{18}O$ 值可采用两种模式。即假设泥岩中的孔隙水与岩石发生了充分的交换反应，发生了最大的氧飘移，在辽河盆地取 $\delta_1^{18}O_{H_2O} = -6.70‰$ 的值；第二种模式是假设泥岩中的孔隙水继承了原始大气降水的同位素特征，未与岩石发生交换反应，本文采用了该区地表泉水的值：$\delta_2^{18}O_{H_2O} = -10.10‰$。实际情况多介于这两种模式之间。

本文 1990 年 12 月 14 日收到。

表 1　孔隙水的氢氧同位素值及碳酸钙的碳氧同位素值

孔隙水氢氧同位素值				碳酸钙碳氧同位素值					实测地温(℃)	计算温度	
样号	取样深度(m)	δD‰ SMow	δ^{18}O‰ SMow	样号	取样深度(m)	岩性	δ^{18}O‰ PDB	δ^{13}C‰ PDB		I	II
				杜 94-1	905.5	钙质页岩	−6.29	4.79	49.5	14.1	0.5
6	地表	−73.6	−10.10	杜 94-3	943.0	白色泥岩	−8.41	−0.60	51.0	22.4	7.6
	(泉水)		(第 II 种模式取值)	沈 111-6	1286.0	钙质泥岩	−11.25	7.88	51.9	38.1	21.0
				沈 80-12	1581.5	钙质泥岩	−10.69	7.18	62.9	35.1	18.5
				牛 28-2	1600.0	灰色泥岩	−13.72	−8.26	55.3	52.6	33.2
				马 51-4	1672.0	钙质泥岩	−9.91	5.93	55.8	31.0	10.0
				沈 80-7	1757.0	钙质泥岩	−10.94	7.29	69.5	36.4	19.6
				沈 80-1	1856.5	钙质泥岩	−12.35	2.83	73.3	44.3	26.3
				杜 300-1	2873.0	黑色泥岩	−9.40	4.50	104.7	28.5	12.8
				牛深 2-1	3235.0	钙质泥岩	−10.02	5.68	103.9	31.6	15.5
				杜 126-2A	3260.0	绿色泥岩	−11.33	−8.62	112.2	38.6	21.4
				胜 20-1	3292.0	钙质泥岩	−8.43	−4.97	98.4	23.7	8.8
	地表			锦 129-3	3490.0	绿色泥岩	−8.06	−2.70	149.0	22.0	7.3
12	(泉水)	−79.0	11.01	双 108-5	3558.0	黑色泥岩	−10.61	1.21	136.6	34.7	18.1
				双 108-7	3674.0	黑色泥岩	−12.62	3.64	141.2	45.9	27.6
3	1675—1812	−73.2	−8.95	沈 80-2	1855.3	砂岩	−16.88	−13.37	73.2	58.7	
				沈 110-2	1872.0	砂岩	−18.35	−3.4	73.9	69.0	
10	2038—2155	−77.3	−6.70(第 I 种模式取值)	沈 110-2	2060.0	砂岩	−17.89	−2.64	81.0	82.7	
				哈 1-2	2330.0	砂岩	−17.20	−14.30	75.8	77.1	
9	2505—2667	−76.9	−8.47	沈 117-2	2939.0	砂岩	−22.87	−8.89	114.1	112.9	

从表 1 可以看出，砂岩的计算温度几乎与现在所处的实测地温相同，而各个深度的泥岩，其计算温度都不超过 45℃. 所以，在成岩过程中，碳酸盐可在不同的成岩阶段、不同的温度、不同的埋深等条件下沉淀下来，根据其同位素比值的差异，可以追踪其形成反应.

二、生物气同位素组成及其与碳酸盐同位素的平衡

辽河盆地的生物气同位素组成为：$\delta^{13}C = -60‰$，$\delta D = -200‰$. $C_1/C_{1-3} = 0.997$，属干性气体. 如前所述，与生物气生成有关的成岩碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值为 $+2—+8‰$. 由于这种气体的生成是在生物作用下的动力过程，其同位素反应也应为动力分馏. 根据物质平衡原理，反应前后的碳原子数应当不变，因此列出如下方程式：

$$C = C_1 + C_2 = {}^{13}C + {}^{12}C, \tag{1}$$

$${}^{13}C = {}^{13}C_1 + {}^{13}C_2, \tag{2}$$

$${}^{12}C = {}^{12}C_1 + {}^{12}C_2, \tag{3}$$

$$C_2 = {}^{13}C_2 + {}^{12}C_2, \tag{4}$$

$${}^{13}C/{}^{12}C = R = \frac{R_s}{1000}(\delta + 1000), \tag{5}$$

$${}^{13}C_1/{}^{12}C_1 = R_1 = \frac{R_s}{1000}(\delta_1 + 1000), \tag{6}$$

$${}^{13}C_2/{}^{12}C_2 = R_2 = \frac{R_s}{1000}(\delta_2 + 1000), \tag{7}$$

式中 C 为转化成甲烷和 CO_2 的总有机碳原子数，C_1 为产生的甲烷中的碳原子数，^{12}C 为与 ^{13}C 相应的 ^{12}C 的原子数；$^{13}C_1$ 为所产生的甲烷中 ^{13}C 的原子数，$^{12}C_1$ 为与 $^{13}C_1$ 相应的原子数；$^{13}C_2$ 为产生的 CO_2 中 ^{13}C 的原子数，$^{12}C_2$ 为与 $^{13}C_2$ 相应的 ^{12}C 的原子数；R 为转化为 CH_4 和 CO_2 的原始有机碳的同位素比值；δ 为其相应的同位素值；R_1 为所产生的 CH_4 的碳同位素比值，δ_1 为相应的同位素值；R_2 为产生的 CO_2 的碳同位素比值，δ_2 为相应的同位素值；R_s 为标样的碳同位素比值.

放射性同位素 ^{14}C 含量甚微，可以忽略不计. 解上述联立方程组得

$$C_1 = \frac{C_2(\delta_1 - \delta_2)[R_s(\delta + 1000) + 1000]}{(\delta_1 - \delta)[R_s(\delta_2 + 1000) + 1000]} - C_2, \tag{8}$$

因 $R_s = 0.0112$，则

$$C_1 = \left[\frac{(\delta_1 - \delta_2)(0.0112\delta + 1011.2)}{(\delta_1 - \delta)(0.0112\delta_2 + 1011.2)} - 1\right] \times C_2, \tag{9}$$

该式即为上述反应的产物之间含量的恒等式.

三、生物成因气的生成量计算

若假定与生物成因的甲烷伴生的 CO_2 大部分转化为有特定同位素组成的碳酸盐，且令

$$K = \frac{(\delta_1 - \delta_2)(0.0112\delta + 1011.2)}{(\delta_1 - \delta)(0.0112\delta_2 + 1011.2)} - 1, \tag{10}$$

则根据(9)式有

$$C_{CH_4} = KC_{CO_2} = KC_{CaCO_3} = KF/x, \tag{11}$$

式中均为各个组分的克分子数，F 为成岩碳酸盐占生物气源地层的重量(%)，x 为成岩碳酸盐的分子量。这是因为 $CaCO_3$ 分子中只含一个碳原子，所以碳原子的原子数在数值上即等于 $CaCO_3$ 的分子数。若将碳酸盐换算成单位体积重量，并把生物成因甲烷换算为标准状态下的体积，则有

$$V_{CH_4} = 22.4DF/x \quad l/cm^3, \tag{12}$$

式中 D 为地层密度，V_{CH_4} 为生物成因甲烷的标准体积。当相应的成岩碳酸盐为方解石时，

$$V_{CH_4} = 0.224KDF \quad l/cm^3, \tag{13}$$

为白云石时，

$$V_{CH_4} = 0.243KDF \quad l/cm^3, \tag{14}$$

为菱铁矿时，

$$V_{CH_4} = 0.193KDF \quad l/cm^3. \tag{15}$$

在辽河盆地，生气母质的 $\delta^{13}C$ 均值为—25‰，生物气 $\delta^{13}C$ 值为—60‰，相应的成岩碳酸盐 $\delta^{13}C$ 均值为+5‰，地层密度 2.39/cm³，方解石质成岩碳酸盐占地层重量为 0.687%[3,4]，其单位地层的生物气产量(生气强度)为

$$V_{CH_4} = 3.04m^3/m^3,$$

可以利用上述公式来定量计算单位地层的生物气的产量。

四、生物气的形成温度、埋深与强度

我们用与生物成因气同时发生的碳酸盐沉淀温度推断生物气的生成温度。

辽河盆地的恒温带深度为 30m，温度 10℃，新生代平均地温梯度为 3.46℃/100m[3]。这里仅以第一种模式为例，用生物气的形成温度来计算其形成温度(表略)。

可以看出，生物气的形成温度最高约为 45℃，而形成深度最大也在 1000m 附近，这与对现代甲烷发酵细菌的研究资料是吻合的[1]。甲烷菌可在 5—45℃ 范围内存活，而在 35℃ 时最为活跃。因此在 35℃ 左右即埋深 800m 处，生物气的生气强度达到高峰。

五、生物气的发育时代

由于发酵细菌的种属在地质历史中有所不同，同时它们的繁盛又受着成岩地球化学环境的制约。不同的 pH 值、Eh 值、离子强度及有机质类型等条件，对其种群的发育有较大的影响。地质历史中发酵细菌的繁盛期往往与生物气的形成高峰阶段密切相关。

判明生物气的生成高峰期，需首先确定与之相关的成岩碳酸盐的沉积时代。根据辽河盆地的有关地质资料[4]，可以认为，本区生物气主要有四个生成高峰期：沙三中早期 (Es_3^1，距今 42.4—41.3 百万年)、沙一期 (Es_1，距今 38.4—37.4 百万年)、东营早期 (Ed_1，距今 34.5—30.9 百万年)、馆陶早期 (Eg，距今 21.7 百万年)，其中尤以沙一期的频度最高。

致谢：本研究得到了北京大学地质系任磊夫教授的指导与帮助，特此致谢。

参 考 文 献

[1] Curtis, C. D., *Nature*, 296 (1977), 15:209—213.
[2] N.B. 维索茨基著，戴金星等译，天然气地质学，石油工业出版社，1985，98—128.
[3] 任磊夫等，石油天然气地质，5(1984)，4：325—334.
[4] 关平，石油与天然气地质，10(1989)，1：23—29.